

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application

2000年10月18日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-318166

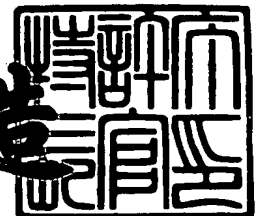
出 願 人
Applicant(s):

東洋製罐株式会社
日本ポリウレタン工業株式会社

2001年 8月24日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3076233

【書類名】 特許願

【整理番号】 HT1227

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都品川区南大井 6 - 1 8 - 1 - 1 3 3 1

 【氏名】 森賀 俊典

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県茅ヶ崎市松浪 2 - 2 - 2 7

 【氏名】 横田 博栄

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市港南区上永谷 5 - 2 3 - 1 3

 【氏名】 土田 俊彦

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県逗子市逗子 7 - 1 - 1 3

 【氏名】 矢野 哲祥

【特許出願人】

 【識別番号】 000003768

 【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町 1 丁目 3 番 1 号

 【氏名又は名称】 東洋製罐株式会社

 【代表者】 三木 啓史

【特許出願人】

 【識別番号】 000230135

 【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門一丁目 2 番 8 号

 【氏名又は名称】 日本ポリウレタン工業株式会社

 【代表者】 澤井 克介

【代理人】

 【識別番号】 100092314

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 岡崎 秀雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 070151

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 蓋用密封材及びそれを用いた蓋の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記の (A) と (B) とを反応させて得られるポリウレタンエラストマーからなること、を特徴とする蓋用密封材。

(A) 脂肪族系イソシアネート及び／又は脂環式系イソシアネートを変性した、イソシアネート基含有量が 5 ～ 3 8 質量％であり、平均官能基数が 2 ～ 3 であるポリイソシアネート成分。

(B) 水酸基価が 2 0 ～ 3 5 0 (mgKOH/g) であり、平均官能基数が 2 ～ 3 であるポリオール成分。

【請求項 2】 前記ポリウレタンエラストマーが、該ポリウレタンエラストマー 1 g 当たり 1 0 m l の水で 1 2 0 ℃ で 3 0 分間レトルト処理を行ったときの抽出液の過マンガン酸カリウム消費量が 3 0 p p m 以下のポリウレタンエラストマーである、請求項 1 に記載の蓋用密封材。

【請求項 3】 下記の (A) と (B) とを蓋内で反応させてポリウレタンエラストマーを合成し、該ポリウレタンエラストマーと蓋とを一体化させること、を特徴とする蓋の製造方法。

(A) 脂肪族系イソシアネート及び／又は脂環式系イソシアネートを変性した、イソシアネート基含有量が 5 ～ 3 8 質量％であり、平均官能基数が 2 ～ 3 であるポリイソシアネート成分。

(B) 水酸基価が 2 0 ～ 3 5 0 (mgKOH/g) であり、平均官能基数が 2 ～ 3 であるポリオール成分。

【請求項 4】 下記の (A) と (B) とを蓋内にライニングし、次いで 1 5 0 ～ 2 4 0 ℃ で 2 0 ～ 2 0 0 秒間加熱し反応させてポリウレタンエラストマーを合成し、該ポリウレタンエラストマーと蓋とを一体化させること、を特徴とする蓋の製造方法。

(A) 脂肪族系イソシアネート及び／又は脂環式系イソシアネートを変性した、イソシアネート基含有量が 5 ～ 3 8 質量％であり、平均官能基数が 2 ～ 3 であるポリイソシアネート成分。

(B) 水酸基価が 2 0 ~ 3 5 0 (mgKOH/g) であり、平均官能基数が 2 ~ 3 であるポリオール成分。

【請求項 5】 前記ポリウレタンエラストマーが、該ポリウレタンエラストマー 1 g 当たり 1 0 m l の水で 1 2 0 ℃ で 3 0 分間レトルト処理を行ったときの抽出液の過マンガン酸カリウム消費量が 3 0 p p m 以下のポリウレタンエラストマーである、請求項 3 又は 4 に記載の蓋の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、低硬度無黄変ポリウレタンエラストマーからなる蓋用密封材及びそれを用いた蓋の製造方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

従来より金属蓋用密封材の多くは、作業性、成形性の容易さから、塩化ビニル樹脂を主成分とする素材から形成されている。

しかし、このような金属蓋用密封材には、塩化ビニル樹脂がジオクチルフタレート代表例とする多量の可塑剤を含んでいるため、これが油脂等に溶け出すという問題があった。このジオクチルフタレートには環境ホルモン物質の疑いも持たれている。この解決策として、例えば特開昭 5 8 - 6 7 7 8 0 号公報には、オキシカルボン酸のアシル化エステル誘導体を可塑剤として配合した塩化ビニル樹脂組成物からなる金属蓋用密封材が記載されている。

また、近年、塩化ビニル樹脂の燃焼による廃棄処理の際にダイオキシンが発生するということも社会問題となっている。

【0 0 0 3】

一方、ポリウレタンエラストマーからなる成型品は、優れた物理的性質、例えば、大きな引張り強度、耐疲労性、良好な低温柔軟性、耐摩耗性を有している。これらの特性から、ロール類、パッキン類、各種機械部品、自動車部品、電子機器部品等が生産されている。また、人体に対する生体適合性が特に優れた高分子素材であることから、カテーテル、人工血管、人工心臓、人工腎臓等にも応用さ

れている。

一般に、ポリウレタン樹脂を製造する方法としては、例えば、高分子ポリヒドロキシル化合物及び鎖延長剤として低分子ポリヒドロキシル化合物と、有機ジイソシアネート化合物とを触媒の存在下又は不存在下で反応させる方法が知られている。

そして、この方法には大別して二つあり、前記 3 成分を同時に反応、注形を行うワンショット法と、あらかじめ高分子ポリヒドロキシル化合物と有機ジイソシアネート化合物とを反応させて得られるイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーを主剤として、これに低分子ポリヒドロキシル化合物を架橋反応させるプレポリマー法とに分けることができる。

このプレポリマー法によるポリウレタン樹脂の製造方法として、例えば特開昭 6 3 - 8 6 8 5 号公報には、ポリエステルポリオールとジフェニルメタンジイソシアネートとからなるイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーを主剤として、これに 1, 4 - ブタンジオールとトリメチロールプロパンとからなる任意の混合物を架橋剤として、熱処理 1 4 0 °C で硬度 7 8 ~ 8 0 (J I S A) のウレタンエラストマーを得る方法が記載されている。この方法により得られるポリウレタンエラストマーは機械的強度に優れており、特に電子写真複写機用クリーニング部材としてバランスが良い。

【 0 0 0 4 】

ポリウレタン樹脂をパール缶やオープンドラム等の容器天蓋用密封材に用いた例としては、特開昭 6 1 - 9 4 8 1 号公報に記載された技術がある。この技術は、ポリウレタンプレポリマーを主成分とする第一液と、ポリオールを主成分とする第二液とからなり、この二液を混合した際、0 ~ 6 0 °C の温度範囲における混合物の粘度が 2 0 0 ~ 2 0 0 0 0 m P a · s に調整されたものである。

この公報に記載の技術では、用いられるポリイソシアネート化合物として、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなどが挙げられている。実施例では、トリレンジイソシアネートと 2 官能のポリプロピレングリコールとを反応させたイソシアネート基末端プレポリマーが用いられている。

【 0 0 0 5 】

このような芳香族系イソシアネートを用いたウレタンエラストマーの歴史は古く、プレポリマー法による注形法では、ジフェニルメタンジイソシアネート系ウレタンプレポリマーの硬化剤には、1, 4-ブタンジオール、トリメチロールプロパンなどの短鎖グリコールが用いられ、トリレンジイソシアネート系ウレタンプレポリマーの硬化剤には、キュアミン、モカを代表とするアミン系の化合物が用いられている。モカ硬化によるポリウレタンエラストマーの歴史は長い、モカには発ガン性の疑いが持たれている。

これらの芳香族系イソシアネートを用いたウレタンエラストマーは機械的強度は優れるものの、低い硬度のエラストマー、具体的には J I S A 硬度で 7 5 以下のものを得ようとする、機械的物性が極端に悪化し、特に引張り強さの点で問題があった。また、芳香族系ポリイソシアネートは経時により着色するので、無黄変の成型品を得ることができなかった。

【0 0 0 6】

更に、食品衛生用途にポリウレタンエラストマーを用いた場合、芳香族系のイソシアネートは加水分解によりアミン化合物となる。例えば 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートの場合、加水分解されると 4, 4'-ジアミノジフェニルメタンとなる。この化合物は通常 D A M と称されており、発癌性が極めて高い。すなわち、芳香族系アミンや、加水分解などによりアミン末端となりうる可能性のある化合物は、食品衛生用途のポリウレタンエラストマーを形成するために使用することは好ましくない。

【0 0 0 7】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、食品衛生用途にも使用することのできる低硬度無黄変のポリウレタンエラストマーからなる食品容器の金属蓋などの蓋用の密封材及びそれを用いた蓋の製造方法を提供することを目的とする。

【0 0 0 8】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は鋭意検討した結果、非芳香族系のポリイソシアネート成分と特定のポリオール成分とを用いて、無黄変の低硬度ポリウレタンエラストマーを形成

することにより前記課題が解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は次の（１）～（５）である。

【 0 0 0 9 】

（１） 下記の（Ａ）と（Ｂ）とを反応させて得られるポリウレタンエラストマーからなること、を特徴とする蓋用密封材。

（Ａ）脂肪族系イソシアネート及び／又は脂環式系イソシアネートを変性した、イソシアネート基含有量が５～３８質量％であり、平均官能基数が２～３であるポリイソシアネート成分。

（Ｂ）水酸基価が２０～３５０（mgKOH/g）であり、平均官能基数が２～３であるポリオール成分。

【 0 0 1 0 】

（２） 前記ポリウレタンエラストマーが、該ポリウレタンエラストマー１g当たり１０mｌの水で１２０℃で３０分間レトルト処理を行ったときの抽出液の過マンガン酸カリウム消費量が３０ppm以下のポリウレタンエラストマーである、前記（１）の蓋用密封材。

【 0 0 1 1 】

（３） 下記の（Ａ）と（Ｂ）とを蓋内で反応させてポリウレタンエラストマーを合成し、該ポリウレタンエラストマーと蓋とを一体化させること、を特徴とする蓋の製造方法。

（Ａ）脂肪族系イソシアネート及び／又は脂環式系イソシアネートを変性した、イソシアネート基含有量が５～３８質量％であり、平均官能基数が２～３であるポリイソシアネート成分。

（Ｂ）水酸基価が２０～３５０（mgKOH/g）であり、平均官能基数が２～３であるポリオール成分。

【 0 0 1 2 】

（４） 下記の（Ａ）と（Ｂ）とを蓋内にライニングし、次いで１５０～２４０℃で２０～２００秒間加熱し反応させてポリウレタンエラストマーを合成し、該ポリウレタンエラストマーと蓋とを一体化させること、を特徴とする蓋の製造方

法。

(A) 脂肪族系イソシアネート及び／又は脂環式系イソシアネートを変性した、イソシアネート基含有量が 5 ～ 3 8 質量％であり、平均官能基数が 2 ～ 3 であるポリイソシアネート成分。

(B) 水酸基価が 2 0 ～ 3 5 0 (mgKOH/g) であり、平均官能基数が 2 ～ 3 であるポリオール成分。

【 0 0 1 3 】

(5) 前記ポリウレタンエラストマーが、該ポリウレタンエラストマー 1 g 当たり 1 0 m l の水で 1 2 0 ℃ で 3 0 分間レトルト処理を行ったときの抽出液の過マンガン酸カリウム消費量が 3 0 p p m 以下のポリウレタンエラストマーである、前記 (3) 又は (4) の蓋の製造方法。

【 0 0 1 4 】

【発明の実施の形態】

以下に本発明を詳しく説明する。

本発明に用いられる脂肪族系イソシアネート、脂環式系イソシアネートとしては、水素添加した芳香族系イソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI)、イソホロンジイソシアネート (IPDI)、リジンジイソシアネートなどが挙げられる。これらのうちで、HDI 及び／又は IPDI が好ましい。

トリレンジイソシアネートやジフェニルメタンジイソシアネートなどの芳香族系ポリイソシアネートから得られるポリウレタン樹脂は黄変することが知られており、一般消費者の眼に触れる使用分野では好まれない。一方、脂肪族系イソシアネートや脂環式系イソシアネートからのポリウレタン樹脂は黄変しないことが知られており、塗料用樹脂のイソシアネート源として多く用いられているが、これらの非芳香族イソシアネートは反応性が小さく、また、これらから得られるポリウレタンエラストマーは引張り強度が小さいなどの点から、その使用が限定されていたが、本発明は脂肪族系イソシアネート及び／又は脂環式系イソシアネートを変性することにより前記の点を改善したものである。

【 0 0 1 5 】

本発明のポリイソシアネート成分 (A) を形成するための変性方法としては、

脂肪族系イソシアネート及び／又は脂環式系イソシアネートの、二量化反応（ウレトジオン結合、カルボジイミド結合の生成）、三量化反応（イソシアヌレート結合の生成）、高重合反応（ウレトニイミン結合の生成）、また、前記（各）イソシアネートと水、ポリカルボン酸、ポリオール、ポリアミンなどの多官能活性水素基含有化合物とによるウレア化反応、ウレタン化反応、アミド化反応、更に、これらと前記（各）イソシアネートとによるアロファネート化反応、ビウレット化反応、また、前記（各）イソシアネートとフェノール、モノオールなどの単官能活性水素基含有化合物とによるブロック化反応（マスキング）、また、前記（各）イソシアネートと高分子量のポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、グラフトポリオールなどの各種結合、置換基を有する高分子ポリオールとによる高分子化、変性化反応などが挙げられる。これらのうち、前記（各）イソシアネートの二量化反応、三量化反応、高重合反応、前記（各）イソシアネートと多官能活性水素基含有化合物とによるウレタン化反応、ウレア化反応、アミド化反応、更に、アロファネート化反応、ビウレット化反応による変性であることが好ましく、特に、前記（各）イソシアネートの二量化反応、三量化反応、前記（各）イソシアネートとポリオールとによるウレタン化反応による変性であることが好ましい。

【 0 0 1 6 】

具体的には例えば、特公昭 6 3 - 3 5 6 5 5 号公報に記載の方法のように、HDI に、数平均分子量 3 0 0 0 以下、平均官能基数 2 ～ 3 のポリオールを用いて、HDI の全イソシアネート基の 1 5 質量％以下をウレタン化させ、次いでイソシアヌレート化触媒を HDI ポリオール付加体に対して 0 . 0 0 1 ～ 0 . 2 5 質量％、助触媒を 0 . 5 質量％以下添加して、1 0 0 ℃以下で全イソシアネート基の 6 0 質量％以下をイソシアヌレート化重合させたものが好適である。

また、例えば、HDI、IPDI と低分子ポリオール及び／又は高分子ポリオールとからなるイソシアネート基末端プレポリマーも好適である。

この低分子ポリオールとしては例えば、エチレングリコール、1，2-プロパンジオール、1，3-プロパンジオール、1，2-ブタンジオール、1，3-ブタンジオール、1，4-ブタンジオール、1，5-ペンタンジオール、1，6-

ヘキサンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、ジエチレングリコール、シクロヘキサン-1, 4-ジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール、ジメチロールヘプタン、ダイマー酸ジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ヘキサントリオール、クオドロール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、及びこれらの化合物にエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイドを付加して得られる数平均分子量500未満の化合物が挙げられる。

高分子ポリオールとしては、数平均分子量が500以上、好ましくは500～10000のポリオールである。これらの具体例としては、旭硝子（株）製のプレミノール、エクセノール、ライオンデル社製のアクレイムなどの、ポリプロピレングリコール（PPG）系ポリエーテルポリオール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール（PTMG）、アジペート系ポリエステルポリオール、ポリカプロラクトン系ポリエステルポリオール、ポリカーボネート系ポリオールなどが挙げられる。

本発明におけるポリイソシアネート成分（A）がHDIからのイソシアネートである場合、HDIは沸点が低く蒸気圧が大きく、臭気もあるので、遊離のHDIはポリイソシアネート成分中で1質量%以下であるのが好ましい。また、取り扱いの容易さから、常温で液状であることが好ましい。

なお本発明において、ポリイソシアネート成分（A）は単独で或いは2種以上を混合して使用することができる。

【0017】

ポリイソシアネート成分（A）のイソシアネート基含有量は5～38質量%であり、好ましくは8～25質量%である。イソシアネート基含有量が5質量%未満のものは、粘度が大きすぎて取り扱い難く、38質量%を超えるものでは、遊離の原料イソシアネートの濃度を1質量%以下に抑えることが実質上困難である。ここでいうイソシアネート基含有量は、ポリオール成分（B）と反応するときの含有量であり、常温ではイソシアネート基として活性を示さないが、高温でイソシアネート基を再生する、例えば、水酸基でブロックしたイソシアネート基やイソシアネート基2個が環状に重合したウレトジオン基、カルボジミド基に1個

のイソシアネート基が付加したウレトニイミン結合などからのイソシアネート基も含む概念である。但し、水酸基でブロックしたいいわゆるブロックイソシアネートは、ブロック剤の飛散という問題があり、本発明においては好ましくない。

ポリイソシアネート成分 (A) の平均官能基数は、ポリウレタンエラストマーの溶出物量と圧縮永久歪の点から 2 ～ 3 である。

【 0 0 1 8 】

本発明におけるポリオール成分 (B) とは、具体的には、高分子ポリオール、低分子ポリオール又はこれらの混合物であり、物性を選択しやすい点から、高分子ポリオールと低分子ポリオールとの混合物が好ましい。

高分子ポリオール、低分子ポリオールはそれぞれ、1 種又は 2 種以上の混合物であってもよい。

【 0 0 1 9 】

高分子ポリオールとしては、前記の数平均分子量が 5 0 0 以上のポリオールが挙げられる。この中で好ましい高分子ポリオールは、ポリウレタンエラストマーの溶出物の点から、PTMG と アジペート系 ポリエステル ポリオール である。耐加水分解性からは、PTMG と PPG が更に好ましい。PTMG の数平均分子量は 5 0 0 ～ 2 0 0 0 であることが好ましい。数平均分子量が 2 0 0 0 を超えると、PTMG の結晶性が強くなり、取り扱い難くなる。

【 0 0 2 0 】

低分子ポリオールとしては、前記の数平均分子量 5 0 0 未満のポリオールが挙げられる。

低分子ポリオールの使用量には特に制限はなく、目的とするポリウレタンエラストマーに付与すべき硬度等に応じて適宜選択されるが、高分子ポリオール 1 モル当たり、5 モル以下、特に 0. 1 ～ 3 モルの範囲で使用するのが好ましい。

【 0 0 2 1 】

ポリオール成分 (B) の水酸基価は 2 0 ～ 3 5 0 (mgKOH/g) であり、好ましくは 1 0 0 ～ 3 5 0 (mgKOH/g) である。水酸基価が 2 0 (mgKOH/g) 未満のものは、得られるポリウレタンエラストマーが柔らかすぎて圧縮永久歪が大きくなりすぎ、3 5 0 (mgKOH/g) を超えるものでは硬すぎて、密封剤としては不適當である。

ポリオール成分（B）の平均官能基数は、ポリウレタンエラストマーには適当量の架橋構造が導入されることが好ましいので、ポリイソシアネート成分（A）の平均官能基数に対応して2～3である。

【0022】

また、本発明においては、ポリウレタン樹脂に通常併用される触媒、充填剤、着色剤、酸化防止剤の他に、滑剤、難燃性向上剤、紫外線吸収剤、光安定剤、電気絶縁性向上剤、防かび剤、シリコン系界面活性剤、有機酸の金属塩、有機酸から誘導したワックス類、金属酸化物、金属水酸化物、内部離型剤、補強剤、発泡剤等の添加剤を必要に応じて用いることができる。

【0023】

触媒としては、例えば、ジブチルチンジラウレート、ジオクチルチンジラウレート（DOTDL）、トリエチルアミン、2-エチルヘキサノイック酸ビスマス、ジアザビスクロウンデセン等が挙げられる。

充填剤は、成形品の保形性向上のために添加されるものであり、ガラス繊維、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、粉末シリカなどが挙げられる。

着色剤としては、酸化チタンなどの顔料や染料が挙げられる。

酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系の酸化防止剤が好ましく、具体的には、3-メチル-2,6-tert-ブチルフェノールやテトラキス[メチレン-3(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン（チバガイギー社製、イルガノックス1010）などが挙げられ、溶出物の点からはイルガノックス1010が好ましい。

また、これらの添加剤はポリイソシアネート成分（A）にもポリオール成分（B）にも配合することができるが、イソシアネート基に反応する添加剤もあるので、ポリオール成分（B）側に配合するのが好ましい。

【0024】

本発明において、ポリイソシアネート成分（A）とポリオール成分（B）とを反応させてポリウレタンエラストマーを合成するに際し、ポリイソシアネート成分（A）は、ポリオール成分（B）及びその他の成分が有している活性水素原子の全量に対し、該活性水素原子1モル当たりのイソシアネート基のモル数が0.

9～1.5モルとなる割合で使用するのが好ましく、1.00～1.10モル程度となる割合で使用することが更に好ましい。

本発明におけるポリウレタンエラストマーの合成方法としては、公知のウレタン化反応技術のいずれも使用でき、プレポリマー法、ワンショット法のいずれであってよい。

【0025】

本発明におけるポリウレタンエラストマーは、JIS A硬度が10～70、引張り強さが1～40MPa、圧縮永久歪みが0.1～60%であることが好ましく、低硬度で無黄変のエラストマーである。

密封材としてJIS A硬度が10より低い場合は、密封材が容器口部に食い込み過ぎて開栓が困難となりやすい。JIS A硬度が70より高い場合は、密封材の容器口部への食い込みが不十分となり、シール面積が小さくなって密封不良となりやすい。

引張り強さが1MPaより低い場合は、密封材の力学強度が不足して蓋の開け閉めや容器の積圧により、密封材がちぎれて密封性能を損なう。引張り強さが40MPaより高い場合は、密封材の容器口部への食い込みが不十分となり、シール面積が小さくなって密封不良となる。

圧縮永久歪みが0.1%より小さい場合は、密封材の容器口部への食い込みが不十分となり、シール面積が小さくなって密封不良となる。圧縮永久歪みが60%より大きい場合は、容器内の減圧や容器の積圧により密封材がクリープ変形を起こし、最終的に密封材が容器口部に沿ってちぎれてしまう。

また、本発明における蓋用密封材に用いるポリウレタンエラストマーは、該ポリウレタンエラストマー1g当たり10mlの水で120℃で30分間レトルト処理を行ったときの抽出液の過マンガン酸カリウムの消費量が30ppm以下のものであることが好ましい。

【0026】

本発明の食品容器の金属蓋などの蓋の製造において、ポリイソシアネート成分(A)とポリオール成分(B)の混合物は蓋溝内にライニングし、150～240℃で20～200秒間反応させて、ポリウレタンエラストマー(密封材)を一

体化成形させる。加熱温度が 1 5 0℃未満ではポリウレタンエラストマーの形成が不十分であり、2 4 0℃を超えるとウレタン結合が分解するおそれがある。また、加熱時間が 2 0 秒間未満ではエラストマー形成が不十分であり、2 0 0 秒間を超えると生産性が悪く、更に、現行の塩化ビニルプラスチック用のラインが使用できない。

食品容器の金属蓋などの蓋の製造に予め合成したポリウレタンエラストマーを使用する場合には、ポリウレタンエラストマーを溶融して金属製やプラスチック製などの蓋内に押出し、又は射出成形して一体化させる。或いはポリウレタンエラストマーを粉末成形後、溶融して一体化させることもできる。溶融温度は 1 5 0 ～ 2 4 0℃が好ましい。

【 0 0 2 7】

【実施例】

以下に、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定して解釈されるものではない。

以下の合成例等において、「%」は全て「質量%」を意味する。

イソシアネート基含有量の測定は J I S K 7 3 0 1 に、水酸基価の測定は J I S K 1 6 0 1 に規定された方法に準拠して行った。

合成例等に使用した原料について下記に示す。

H D I : ヘキサメチレンジイソシアネート

I P D I : イソホロンジイソシアネート

ポリイソシアネート X : ヘキサメチレンジイソシアネート (H D I) のウレタン変性トリマー (イソシアヌレート) 体、ウレタン化率 = 2 %、イソシアネート基含有量 = 2 1 . 3 %、平均官能基数 = 3 . 4、遊離 H D I = 1 % 以下

M D I : 4 , 4 ' - ジフェニルメタンジイソシアネート、日本ポリウレタン工業 (株) 製

T D I : トリレンジイソシアネート、日本ポリウレタン工業 (株) 製

N - 4 0 1 2 : アジペート系ポリエステルポリオール、水酸基価 = 5 6、平均官能基数 = 2、日本ポリウレタン工業 (株) 製

PTG-1000SN: ポリテトラメチレンエーテルグリコール、水酸基価
= 112、平均官能基数 = 2、保土谷化学工業(株)
製

TMP: トリメチロールプロパン

1, 3-BG: 1, 3-ブタンジオール

1, 4-BG: 1, 4-ブタンジオール

DOTDL: ジオクチルチンジラウレート

【0028】

合成例1

HDI 70.7gと、1, 3-BG 7.6gと、ネオペンチルグリコール 6.6gと、水素添加ビスフェノールA 15.2gを反応容器に仕込み、70℃で5時間反応させて、平均官能基数 = 2、イソシアネート基含有量 17.6%の粘稠液体を得た。これをポリイソシアネートAと称する。

【0029】

合成例2

HDI 78.9gと、1, 3-BG 21.1gを仕込み、70℃で5時間反応させて、平均官能基数 = 2、イソシアネート基含有量 19.7%の粘稠液体を得た。これをポリイソシアネートBと称する。

【0030】

合成例3

IPDI 83gと、1, 3-BG 17gを仕込み、70℃で5時間反応させて、平均官能基数 = 2、イソシアネート基含有量 15.7%の粘稠液体を得た。これをポリイソシアネートCと称する。

合成例4

HDI 60gと、PTG-1000SN 20g、1, 3-BG 20gを仕込み、70℃で5時間反応させて、平均官能基数 = 2、イソシアネート基含有量 9.6%の粘稠液体を得た。これをポリイソシアネートDと称する。

【0031】

実施例1~7、比較例1、2

〔ポリウレタンエラストマーシートの製造〕

表 1 に示す配合比にて、予め減圧脱法した各原料を充填タンクに仕込み、各タンクに充填されたポリイソシアネート成分とポリオール成分とを、計量ポンプを介在させた定量吐出配合機にてエアー巻き込みを生じさせないように混合した後、100℃で1時間反応させて、厚さ2mm、幅200mm、高さ150mmのポリウレタンエラストマーシートを製造した。

このポリウレタンエラストマーシートの物性値を表 1 に示す。

物性の測定は、J I S K 7 3 1 2 に従って測定した。耐候性はサンシャインウェザーメーターを用い、600時間経過後の外観を目視により判定した。

〔過マンガン酸カリウム消費量の測定〕

上記ポリウレタンエラストマーシート15gを150mlの蒸留水中に浸漬し、120℃で30分間のレトルト処理を行ってレトルト抽出液を調製した。この抽出液の過マンガン酸カリウム消費量（ppm）を厚生省告示20号の測定法に従って測定した。その結果を併せて表 1 に示す。

【 0 0 3 2 】

【表 1】

	実 施 例							比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	1	2
ポリイソシアネート成分 (g) ポリイソシアネートA ポリイソシアネートB ポリイソシアネートC ポリイソシアネートD ポリイソシアネートX MDI TDI	96	83 2	86	108	175	96	85 2	50	35
ポリイソシアネート成分 イソシアネート基含有量 (%) 平均官能基数	17.6 2	19.7 2.02	19.7 2	15.7 2	9.6 2	17.6 2	17.7 2.02	33.6 2	48.3 2
ポリオール成分 (g) N-4012 PTG-1000SN TMP 1,4-BG	160 6 4	160 6 4	80 6 4	80 6 4	80 6 4	80 1 9	160 2	80 6 4	80 6 4
ポリオール成分 水酸基価 (mg KOH/g) 平均官能基数	126 2.26	126 2.26	238 2.26	238 2.26	238 2.26	238 2.04	126 2	238 2.26	238 2.26
添加剤 (ppm) 触媒 DOTDL	50	50	50	50	50	50	50	50	50
ポリウレタンエラストマーの特性 硬度 (JIS A) 100%モジュラス (MPa) 300%モジュラス (MPa) TB (MPa) EB (%) CS (%) : 70℃/22hr 耐候性 (600時間後) 過マンガン酸カリウム消費量 (ppm)	70 3.0 9.5 32 520 1.1 不変 8	69 5.2 15 35 350 0.5 不変 8	68 3.0 14.3 25 300 1.3 不変 6	60 1.4 3.5 20 500 1.4 不変 5	60 1.3 3.2 21 520 1.3 不変 5	60 1.4 2.8 25 560 7.0 不変 6	55 0.9 1.8 22 590 18.0 不変 9	76 6.1 18 38 380 1.2 黄変	72 4.0 16 35 420 1.0 黄変

【0033】

実施例 8

〔蓋の製造〕

PTG-1000SN 40 g と、TMP 3 g と、1,4-BG 2 g と、DOTDL 50 ppm と、酸化カルシウム 40 g と、酸化チタン 2 g と、滑剤 0.4 g と、酸化防止剤 0.4 g を加えて予備混合し、ポリオール組成物を調製した。4

0 ± 2℃に温度調節したポリイソシアネート A 4 9 g と 4 0 ± 2℃に温度調節したポリオール組成物 8 7 g を混合吐出機で、食品用広口瓶の塗装金属蓋（ホワイトキャップ）内側周端に予め形成されている溝内に厚さ 1 mm となるように混合吐出した。この蓋を直ちに 2 0 0℃のオーブンに 6 0 秒間入れて反応させて、密封材が一体化成形された広口瓶用金属蓋を得た。

【 0 0 3 4 】

〔密封材としての評価〕

広口瓶に 9 0℃の熱水を内容積の 8 0 % まで充填し、上記で製造した金属蓋で密封したのち、1 2 0℃で 3 0 分間のレトルト処理を行った。その後、3 7℃で 1 ケ月の経時試験を実施した。密封性は容器内圧をバキュームゲージで測定した減圧値及び減圧値の変化で評価した。減圧値は 3 0 c m H g であり、経時試験前の減圧値と比べ変化は見られなかった。また、3 7℃－1 ケ月の経時試験後に開栓し、経時後の密封材の状態を目視観察した結果、密封材の状態に異常は見られなかった。密封材として不適当なものは瓶口に沿って密封材がちぎれて、金属蓋面が露出するカットスルー現象が起こる。

実施例 1 と同様にしてポリウレタンエラストマーシートを作製して密封材の物性測定を行った。シート作製時の反応条件は、2 0 0℃－6 0 秒間であった。引張り強さは 1 5 M P a、硬度 6 8、伸び 3 1 0 %、圧縮永久歪 8 %、過マンガン酸カリウム消費量 6 p p m の結果が得られ、さらに 2 ケ月経時後においてもエラストマーの変色は見られなかった。

【 0 0 3 5 】

比較例 3

平均分子量 2 0 0 0 のポリプロピレングリコール 8 5 g と T D I 1 5 g とを反応させて得られたイソシアネート基含有量が 3 . 7 % のプレポリマーからなる A 液 1 0 0 g と、P M L - 3 0 0 5 4 2 . 9 g とメチレンビスオルトクロロアニリン（M O C A ） 4 . 8 g とオクチル酸鉛（2 0 % ） 2 . 4 g と炭酸カルシウム 4 9 . 9 g を予備混合した B 液を混合し、実施例 8 と同様に蓋にライニングし、1 0 0℃で 5 分間加熱反応させて、密封材が一体化成形された広口瓶用金属蓋を得た。

【0036】

【密封材としての評価】

広口瓶に90℃の熱水を内容積の80%まで充填し、上記で製造した金属蓋で密封したのち、120℃で30分間のレトルト処理を行った。その後、37℃で1ヶ月の経時試験を実施した。密封性は容器内圧をバキュームゲージで測定した減圧値及び減圧値の変化で評価した。初期減圧値は25 cmHgであったが、経時試験後の減圧値はほぼ0 cmHgであり、密封不良を示した。また、37℃-1ヶ月の経時試験後に開栓し、経時後の密封材の状態を目視観察した結果、密封材は瓶口に沿ってちぎれて、金属蓋面が露出するカットスルー現象が見られた。

実施例1と同様にしてポリウレタンエラストマーシートを作製して密封材の物性測定を行った。シート作製時の反応条件は、200℃-60秒間であった。引張り強さは15MPa、硬度80、伸び300%、圧縮永久歪61%、過マンガン酸カリウム消費量33ppmの結果が得られ、さらに2ヶ月経時後の変色性においてはエラストマーに黄変が観察された。

【0037】

【発明の効果】

以上説明した通り、本発明により得られるポリウレタンエラストマーからなる食品容器の金属蓋などの蓋用の密封材は、紫外線による黄変が無く、芳香族系イソシアネートから誘導されたものに較べて同等以上の強靱で優れたゴムの性質も兼ね備えるものである。また、溶出物が少なく、密閉性も満足できるものである。

更に、本発明の蓋の製造方法は、生産効率が高く、塩化ビニル樹脂などの他素材用の設備をそのまま流用することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 食品衛生用途にも使用することのできる低硬度無黄変のポリウレタンエラストマーからなる食品容器の金属蓋などの蓋用の密封材及びそれを用いた蓋の製造方法を提供する。

【解決手段】 (A) と (B) とを反応させて得られるポリウレタンエラストマーからなる蓋用密封材である。また、(A) と (B) とを蓋内で反応させてポリウレタンエラストマーを合成し、該ポリウレタンエラストマーと蓋とを一体化させる、蓋の製造方法である。

(A) 脂肪族系イソシアネート及び／又は脂環式系イソシアネートを変性した、イソシアネート基含有量が 5 ～ 3 8 質量％であり、平均官能基数が 2 ～ 3 であるポリイソシアネート成分。

(B) 水酸基価が 2 0 ～ 3 5 0 (mgKOH/g) であり、平均官能基数が 2 ～ 3 であるポリオール成分。

【選択図】 なし

認 定 ・ 付 加 情 報

特許出願の番号	特願 2 0 0 0 - 3 1 8 1 6 6
受付番号	5 0 0 0 1 3 4 7 6 7 5
書類名	特許願
担当官	松田 伊都子 8 9 0 1
作成日	平成 1 2 年 1 0 月 2 0 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成12年10月18日
【特許出願人】	
【識別番号】	000003768
【住所又は居所】	東京都千代田区内幸町1丁目3番1号
【氏名又は名称】	東洋製罐株式会社
【特許出願人】	
【識別番号】	000230135
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門1丁目2番8号
【氏名又は名称】	日本ポリウレタン工業株式会社
【代理人】	申請人
【識別番号】	100092314
【住所又は居所】	東京都豊島区池袋2丁目11番9号 安藤ビル5 02号室 岡▲崎▼特許事務所
【氏名又は名称】	岡▲崎▼ 秀雄

特2000-318166

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003768]

1. 変更年月日	1990年 8月 6日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区内幸町1丁目3番1号
氏 名	東洋製罐株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000230135]

1. 変更年月日	1990年 8月22日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区虎ノ門1丁目2番8号
氏 名	日本ポリウレタン工業株式会社